

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 252 403

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 38611

(54)

Produit de nettoyage liquide concentré possédant des propriétés regraissantes.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 11 D 3/20; A 61 K 7/08.**

(22)

Date de dépôt **25 novembre 1974, à 16 h 1 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
26 novembre 1973, n. P 23 58 822.9 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 20-6-1975.**

(71)

Déposant : **Société dite : HENKEL & CIE, G.M.B.H., résidant en République Fédérale
d'Allemagne.**

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.**

La présente invention a pour objet un produit de nettoyage liquide concentré formant deux couches et possédant des propriétés regraissantes à base d'un mélange liquide anhydre de surfactifs, de mono- ou de poly-alcools et de composants huileux, ce produit donnant à l'agitation une solution ou émulsion instable, qui se sépare à nouveau au repos.

L'addition de composants huileux à des produits de nettoyage corporels, comme les bains-mousse ou les shampooings, en vue de donner à ces produits des propriétés regraissantes, est déjà connue. On obtient avec ces produits des émulsions stables dans lesquelles les constituants huileux sont fortement solubilisés par les surfactifs au point que l'effet regraissant est très limité. Cependant, dans les bains-mousse et les shampooings, en raison du fort effet dégraissant des surfactifs contenus dans ces produits, il faut créer un bon effet regraissant. Il existe ainsi un besoin en produits de nettoyage liquides concentrés contenant des composants huileux et qui, à l'utilisation à l'état dilué, par exemple dans le bain ou dans la solution de lavage de la chevelure, provoquent un regraissage satisfaisant de la peau ou des cheveux.

Pour répondre à ce besoin, la demanderesse a mis au point un produit de nettoyage concentré liquide possédant des propriétés regraissantes, ce produit se caractérisant en ce qu'il contient de 10 à 70 % en poids, de préférence de 25 à 50 % en poids, d'un mélange liquide anhydre de surfactifs A formé des composants suivants :

- a) 40 à 50 % en poids de produits d'addition de l'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{10}-C_{18}$, de préférence en $C_{12}-C_{14}$, qui contiennent de 25 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids d'oxyde d'éthylène,
 - b) 25 à 35 % en poids de sels de produits d'addition sulfatés de l'oxyde d'éthylène sur des alcools gras du type mentionné sous a) ci-dessus et d'amines et alkanolamines aliphatiques en C_1-C_6 , en particulier d'isopropanolamine,
 - c) 10 à 20 % en poids d'alkanolamides, de préférence de diéthanolamides, d'acides gras en $C_{10}-C_{18}$,
 - d) 5 à 15 % en poids de sulfates et/ou de chlorhydrates d'amines aliphatiques et d'alkanolamines en C_1-C_6 , en particulier de l'isopropanolamine,
- de 5 à 40 % en poids, de préférence de 10 à 20 % en poids d'un composant alcool B consistant en mono- ou poly-alcools aliphatiques en C_1-C_6 et en

polyglycols de poids moléculaire 194 à 1.000 et 10 à 70 % en poids, de préférence 30 à 50 % en poids, d'un composé huileux C à base d'hydrocarbures paraffiniques, d'alcools gras et d'esters d'acides carboxyliques à longue chaîne.

- 5 Les produits d'addition de l'oxyde d'éthylène sur les alcools gras mentionnés en a) ci-dessus et qu'on peut utiliser dans les produits de nettoyage selon l'invention sont par exemple les produits d'addition de deux moles ou de trois moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool décyl-
lique, de deux moles, de trois moles ou de 4 moles d'oxyde d'éthylène sur
10 l'alcool laurylique, de 2 moles, de 3 moles ou de 4 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristylique, de 2 moles, de 3 moles, de 4 moles ou de 5 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool cétyle, de 3 moles, de 4 moles, de 5 moles ou de 6 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool stéarylique, de 3 moles, de 4 moles, de 5 moles ou de 6 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool
15 oléylique, ainsi que les produits d'addition sur des mélanges d'alcools gras tels qu'obtenus à partir d'huiles et graisses naturelles, par exemple un produit de condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{12}-C_{14}$, de 5 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool oléocétyle, de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{12}-C_{18}$ et de 4 moles
20 d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{12}-C_{18}$. Les produits d'addition de l'oxyde d'éthylène sur l'alcool laurylique, l'alcool myristylique et les alcools gras en $C_{12}-C_{14}$ ont une importance particulière.

- Les sels d'amines et d'alkanolamines de produits d'éthoxylation sulfatés d'alcools gras qu'on a mentionnés sous b) ci-dessus et qu'on
25 peut utiliser dans l'invention sont par exemple les sels de méthylamine, d'éthylamine, de propylamine, d'isopropylamine, de butylamine, d'hexylamine, d'éthanolamine, de diéthanamine, de triéthanamine, de propanolamine, d'isopropanolamine, des dérivés sulfatés des produits d'addition de l'oxyde
30 d'éthylène sur des alcools gras mentionnés ci-dessus, tels qu'on peut les obtenir d'une manière générale connue par sulfatation à l'aide de l'acide chlorosulfonique ou de mélanges gazeux contenant de l'anhydride sulfurique. Parmi les produits à utiliser, on citera par exemple le sel de propylamine du sulfate du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur
35 l'alcool laurylique, du sulfate du produit de condensation de 5 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool cétyle, du sulfate du produit de condensation de 5 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool oléocétyle, le sel de triéthanolamine du sulfate du produit d'addition de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur

l'alcool décylrique, du sulfate du produit de condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristylique, du sulfate du produit de condensation de 5 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool stéarylique, du sulfate du produit de condensation de 4 moles d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{12}-C_{18}$, et plus spécialement les sels d'isopropanolamine des sulfates des produits de condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool laurylique, de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristylique, de 4 moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool myristylique ou de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{12}-C_{14}$.

10 Les alkanolamides d'acides gras qu'on utilise conformément à l'invention selon c) ci-dessus peuvent consister par exemple en les mono-éthanolamides, les diéthanolamides, les propanolamides et isopropanolamides des acides caprique, undécylrique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique, ou de mélanges d'acides présentant des longueurs de chaîne de C_{10} à C_{18} tels qu'on peut les obtenir à partir de graisses et huiles naturelles. Les diéthanolamides de ces acides et mélanges d'acides ont une importance particulière.

20 Les sels d'amines et d'alkanolamines utilisés dans l'invention et mentionnés sous d) ci-dessus sont par exemple le sulfate d'éthylammonium, le chlorure de propylammonium, le sulfate d'isopropylammonium, le sulfate de butylammonium, le chlorure d'hexylammonium, le chlorure de monoéthanolammonium, le sulfate de diéthanolammonium, le sulfate de triéthanolammonium, le chlorure de propanolammonium, et plus spécialement le sulfate d'isopropanolammonium et le chlorure d'isopropanolammonium.

25 Le composant alcoolique (B) utilisé dans les produits de nettoyage concentrés selon l'invention peut consister par exemple en méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, butanols, pentanols, hexanol, éthylène glycol, propylène glycol, glycérine, sorbitol, polyglycol 200, polyglycol 300, polyglycol 400, polyglycol 600 ou en mélanges de ces alcools mais plus spécialement en 1,2-propylène glycol.

30 Le composant huileux regraissant (C) qu'on utilise dans les produits de nettoyage concentrés selon l'invention peut consister par exemple en hydrocarbures à chaîne droite ou ramifiée sous forme d'huile de paraffine, en esters d'acides gras à chaîne droite ou ramifiée comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate d'isopropyle, en alcools gras comme l'alcool oléylique, le 2-octyldodécanol, en triglycérides, comme le triglycéride caprylique-caprique, en huiles végétales comme l'huile d'olive,

1 l'huile de coco, l'huile de ricin, l'huile de lin, l'huile de coton, l'huile
d'arachide, ou encore en triglycérides synthétiques, esters de lanoline et
alcools de lanoline. Les hydrocarbures comme l'huile de paraffine et les
mélanges de ces hydrocarbures et d'huile naturelle et/ou d'alcools gras ont
5 une importance particulière.

A l'aide des produits de nettoyage concentrés selon l'in-
vention on peut préparer à la dilution voulue par l'eau des bains mousseux
et des solutions pour le nettoyage de la chevelure, qui possèdent un excellent
pouvoir détergent mais provoquent en même temps un bon regraisage de la peau
10 et des cheveux. Cette propriété avantageuse des produits de nettoyage con-
centrés selon l'invention doit être attribuée à leur composition spécifique
qui, malgré la présence de produits possédant une excellente activité de
surface, empêche une solubilisation trop profonde des composants huileux;
en d'autres termes, les produits qui possèdent un bon pouvoir moussant net-
15 toient bien la peau et la chevelure mais dans le cas du bain-mousse, laissent
une pellicule huileuse sur la peau et, dans le cas du shampooing, provoquent
un regraisage des cheveux, donnant à l'utilisateur le sentiment de soins
réels de la peau et de la chevelure.

Le fait que le produit de nettoyage concentré selon l'in-
20 vention soit en deux couches permet de colorer uniquement une couche ou les
deux couches à l'aide de colorants solubles respectivement dans les surfactifs
ou dans les huiles. Il en résulte non seulement un aspect intéressant et
plaisant mais une possibilité pour l'utilisateur de se convaincre à la vue
de la présence des constituants huileux qui sont à proprement parler les
25 constituants soignants.

Pour prélever à l'utilisation une quantité déterminée du
produit de nettoyage concentré contenant à la fois le composant huileux
regraisant et le composant tensioactif détergent dans les proportions équi-
librées, il faut agiter le produit; il se forme alors une émulsion ou un
30 mélange d'aspect homogène et transparent. L'émulsion ou mélange transparent
qui n'est stable que provisoirement se sépare au bout de quelque temps, en
général au bout de quelques minutes, en les deux couches initiales.

On peut naturellement introduire dans les produits de net-
toyage concentrés selon l'invention les additifs cosmétiques usuels pour les
35 bains-mousse et les shampooings, par exemple des parfums, des antioxydants,
des désodorisants, des germicides, des agents antipelliculaires, des hydro-
lysats de protéines, des extraits végétaux, des sels, des colorants et des

additifs analogues. A l'aide de ces additifs, on peut conférer aux bains mousseux et solutions de lavage de la chevelure préparés à l'aide des produits de nettoyage concentrés selon l'invention, en plus de l'effet détergent et regraissant, d'autres propriétés soignantes.

5 Les produits de nettoyage concentrés selon l'invention peuvent être préparés par simple mélange des constituants aux proportions voulues. Une agitation vigoureuse permet de mettre le mélange à l'état d'émulsion ou de produit homogène et transparent; on remplit les récipients sous cette forme. Au bout de quelque temps, on observe dans les récipients la
10 séparation recherchée en le composant tensioactif et le composant huileux.

Lors du prélèvement de la dose d'utilisation, on agite le produit afin de répartir régulièrement les substances actives; on prélève la dose d'utilisation dans l'émulsion ou liquide homogène transparent provisoirement, cette dose étant d'environ 1 à 5 g pour 10 l de l'eau du bain
15 dans le cas d'un bain-mousse et de 2 à 20 g pour un lavage de la chevelure dans le cas d'un shampoing.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans ces exemples les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

20 Exemples

Dans le tableau 1 ci-après, on a donné quelques exemples de formules de base pour des produits de nettoyage concentrés selon l'invention, utilisables comme bains-mousse ou comme shampoings.

Tableau I

Ex. n°

25	Constituant	1	2	3	4	5	6
	Alcool laurylique + 2 OE ⁺)	17					
	Alcool myristylique + 3 OE		19				
	Alcool oléylique + 5 OE				6		
	Alcools en C ₁₂ -C ₁₄ + 3 OE			18	12		18
30	Alcools en C ₁₂ -C ₁₈ + 4 OE					18	
	(Alcool laurylique + 2 OE)-sulfate de propylamine	13					
	(Alcool myristylique + 3 OE)-sulfat de triéthanolamine		12				
35	(Alc ol oléylique + 5 OE)-sulfate d'is propanolamin				4		

Tableau I (suite)

Ex. n°

Constituant	1	2	3	4	5	6
(Alcools en C ₁₂ -C ₁₄ + 3 OE)-sulfate d'isopropylammonium			12	8		12
5 (Alcools en C ₁₂ -C ₁₃ + 4 OE)-sulfate de monoéthanolamine					12	
Monoéthanolamide laurique					6	
Isopropanolamide palmitique				5		
10 Diéthanolamide des acides gras en C ₁₂ -C ₁₄	6					
Diéthanolamide des acides gras en C ₁₂ -C ₁₈		5	6			5
Sulfate de propylammonium	4					
15 Sulfate de triéthanolammonium		5				
Chlorure d'isopropanolammonium			3,5	3,0		3,5
Sulfate d'isopropanolammonium			0,5	1,0		0,5
Sulfate de monoéthanolammonium					4	
1,2-propylène glycol	16	14	15	10	15	15
20 Polyglycol 200				6		
Huile de paraffine	30	30	41	40	35	32
Myristate d'isopropyle	10					
2-octyldodécanol		10				
Huile d'olive						10
25 Esters d'alcools de lanoline					5	
Parfum	4	5	4	5	5	3
	100	100	100	100	100	100

4) OE = oxyde d'éthylène

A ces formules de base, on ajoute d'autres substances actives aux proportions usuelles, par exemple des extraits végétaux en proportion de 1 à 5 % en poids, des désodorisants, des antioxydants en proportion de 0,1 à 1 %.

en poids, par rapport au produit total, dans le cas des bains-mousse, ou des extraits végétaux, des hydrolysats de protéines en proportion de 1 à 5 % en poids, des agents antipelliculaires en proportion d'environ 1 % en poids, par rapport au produit total, dans le cas des shampooings. En outre, la

5 couche de surfactif ou la couche huileuse ou les deux peuvent être colorées par addition de colorants appropriés possédant les propriétés de solubilité correspondantes.

L'avantage atteint dans les produits de nettoyage concentrés selon l'invention réside en ce que leur fort pouvoir moussant et leur bon

10 effet détergent sont accompagnés d'un effet regraissant particulièrement marqué. Un autre avantage des produits de nettoyage concentrés selon l'invention réside dans leur résistance au froid nettement améliorée par rapport aux compositions aqueuses.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Produit de nettoyage concentré liquide possédant des propriétés regraissantes et caractérisé en ce qu'il contient de 10 à 70 % en poids, de préférence de 25 à 50 % en poids, d'un mélange liquide anhydre de surfactifs A constitué de :

- 5 a) 40 à 50 % en poids de produits d'addition de l'oxyde d'éthylène sur des alcools gras en $C_{10}-C_{18}$, de préférence en $C_{12}-C_{14}$ et contenant de 25 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids d'oxyde d'éthylène,
- 10 b) 25 à 35 % en poids de sels de produits d'addition sulfatés de l'oxyde d'éthylène sur des alcools gras du type mentionné sous a) ci-dessus et d'amines et d'alkanolamines aliphatiques en C_1-C_6 , plus spécialement de l'isopropanolamine,
- c) 10 à 20 % en poids d'alkanolamides, de préférence de diéthanolamides, d'acides gras en $C_{10}-C_{18}$,
- 15 d) 5 à 15 % en poids de sulfates et/ou chlorhydrates d'amines et d'alkanolamines aliphatiques en C_1-C_6 , plus spécialement de l'isopropanolamine,
- 5 à 40 % en poids, de préférence 10 à 20 % en poids, d'un composant alcoolique B) constitué de mono- ou poly-alcools aliphatiques en C_1-C_6 et de
- 20 polyglycols présentant des poids moléculaires de 194 à 1.000 et 10 à 70 % en poids, de préférence 30 à 50 % en poids, d'un composant huileux C à base d'hydrocarbures paraffiniques, d'alcools gras et d'esters d'acides carboxyliques à longue chaîne.

2. Produit de nettoyage concentré liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'agitation, il forme une émulsion ou mélange transparent homogène provisoire qui se sépare à nouveau en deux couches au repos.

3. Produit de nettoyage selon la revendication 1, se caractérisant en ce qu'il contient les additifs cosmétiques usuels pour les bains-mousse et les shampooings aux proportions habituelles.

30 4. Produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient un colorant dans la couche des surfactifs et/ou dans le composant huileux.

5. Produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, lorsqu'on l'utilise comme bain-mousse, on l'utilise en proportions de 1 à 5 g pour 10 litres de bain.

5 6. Produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, lorsqu'on l'utilise comme shampooing, on l'utilise en proportions de 2 à 20 g pour le nettoyage d'une chevelure.